

A hidratúra méréséről és jelentőségéről

VAS KÁROLY és CSONTOS ÉVA

Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézet, Budapest

Az élő világ jellegzetes vonása, hogy vizet tartalmaz. Az életfolyamatok lezajlásához — mint közegre — nélkülözhetetlen szükség van a vízre. A vízigény nem egyforma minden élőlénynél. Nagy különbségek vannak pl. egyes növények között is abból a szempontból, hogy mennyi vízre van szükségük. Megjegyzendő, hogy itt nem az összes, hanem a „hozzáférhető” víztartalomról van szó, amelyet a növény fel tud venni. Ennek értéke viszont attól függ, hogy a közeg, amelyben a növény él, mennyi vizet köt meg kémiaiilag, vagy fizikailag. Az élőlényekben vagy az élőlényeket fenntartó közegekben levő víz kötöttségi állapotát Walter [22] a „hidratúra” szóval jelzi. Ez az anyag relatív vízgőznyomását adja meg és legkényelmesebben az anyaggal egyensúlyba jutott, zárt térben kialakult légtér relatív páratartalmával, az *egyensúlyi relatív páratartalommal* (ERP %) mérhető.

A hidratúrának igen nagy gyakorlati jelentősége van a mezőgazdaság és az ipar sok területén. Itt csak a talaj és a növények vízgazdálkodási viszonyait, továbbá a mezőgazdasági termények és élelmiszerek tárolását, raktározását, élelmiszerek fizikai vagy mikrobás romlását említjük fel mint néhány területet a legfontosabbak közül.

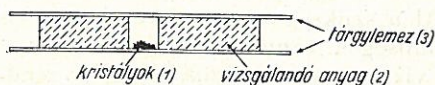
Azonos összes víztartalmú talajok — attól függően, hogy homokos, vályogos vagy agyagos jellegűek-e nem egyformán alkalmas fejlődési közegek a növények számára, többek között azért, mert bennük a víz kötöttségi állapota más, hidratúrájuk különböző. Magasabbrendű növények normális élete csak igen nagy hidratúraértékű talajban lehetséges. Edlfsen [7], Veihmeyer és Hendrickson [20, 21] adataiból kivethetően a hervadáspont 99% ERP körül van, ennél szárazabb talajban a növények tartós hervadást szenvednek. Mezőgazdasági termények, pl. gabona tárolása során a romlástól mentes eltarthatóság attól függ, hogy betároláskor a termény hidratúrája elég kicsi volt-e ahhoz, hogy bizonyos szöveti-enzimes és főként mikrobás folyamatok meg ne induljanak benne. A mikroorganizmusok szaporodásának előfeltétele, hogy a közeg hidratúrája egy bizonyos érték felett legyen, pl. általában penészeknél 75%, élesztőknél 90%, baktériumoknál 95% felett. A talajok mikroorganizmusainak életműködése, a talajbiológia szempontjából ezek az adatok nagy szerepet játszanak. Élelmiszerek, élvezeti cikkek tárolásakor is fontos az eltartandó anyag hidratúrájának ismerete. Ez szabja meg, hogy adott páratartalmú raktárban „megvonódik”-e (vizet vesz-e fel), vagy kiszárad-e az áru, vagy penészedés, rothadás következik-e be rajta. Az élelmiszeripar területén a hidratúra fontosságával más helyütt bővebben foglalkoztunk (Vas és Proszt [19]).

A kristály-elfolyósodás vizsgálata

A hidratúra mérésére, különösen egyszerű oldatoknál, igen sokféle módszer van. Ezek vagy a gőznyomást, vagy az elektromos vezetőképességet, vagy az ozmotikus nyomást (fagypontesülkénéssel), vagy a harmatpontot mérik, vagy egy sor állandó relatív páratartalmú térben a vizsgálandó anyag vízleadását vagy felvételét regisztrálják [19]. Mezőgazdasági és élelmiszeripari termékeknél az emlí-

tett, klasszikus módszerek közül sok nem használható, soknál pedig a nehézség, hosszadalmasság jelent akadályt a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából.

Azt találtuk, hogy a legtöbb célra nagyon jól beválik a kristályelfolyósodás módszere, melynek alapja az, hogy kristályos sók elfolyósodnak, ha olyan térbe kerülnek, melyben a relatív páratartalom értéke azonos a só telített oldatának egyensúlyi relatív páratartalmának mérésére ajánlotta Pouncey és Summers [15]. A vizsgálandó anyagból kb. 5 mm vastag lemezt vágva, kb. 5 mm átmérőjű



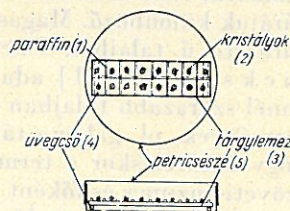
1. ábra

Az egyensúlyi relatív páratartalom mérése Pouncey és Summers [15] módszerével

vizsgálták (kézi nagyítóval), hogy mely kristályok folyósodtak el. Ha a vizsgálandó minta hidratúrája csak kicsit is nagyobb, mint a kristály telített oldatáé, akkor a kristályokat egy bizonyos folyadékperem veszi körül. Ha a két ERP azonos, akkor a kristályka éppen csak nedves lesz az üvegfelületen, de ez a folyadék nem terjed szét. „Elfolyósodott” az a kristály, melyet határozott folyadékperem övez. Az említett szerzők 9 vegyülettel dolgoztak 68-tól 85-ig terjedő ERP-sávban.

A módszert nehézkessé tette az a körülmény, hogy több, legalább 6–8-féle kristállyal külön-külön próbát kellett végezni, ami azt jelentette, hogy egy anyag vizsgálatához 6–8 tárgylemez-készítményre volt szükség. Több kivitelezési módosítás után a következő eljárást alakítottuk ki. Petricsészébe mikroszkópi tárgylemezt helyeztünk, melyet a két végén kis üvegcsődarabbal támasztottunk alá. A rögzítés olvasztott paraffinnal (o. p. > 60 °C) történt. A tárgylemez felületét gumisapkás pipetából csepegtetett olvasztott paraffinnal 10–16 kis négyzetre osztottuk. A vizsgálandó anyagnak (10–20 g) a petricsészébe vitele után ezekbe a négyzetekbe helyeztük — növekvő ERP-u sorban — kis szike vagy vékony hegyű kés segítségével az ellenőrző kristálykákat (2. ábra).

Rögtön ezután a vazelinval vagy hernyóenyvvel a belső peremén bekent fedelet ráhelyeztük a csészére. Termosztátba (rendszerint 25 °C-ra) téve a petricsészét, figyeltük, hogy mely kristályok folyósodtak el vagy nedvesedtek meg, ill. hogy melyek maradtak szárazon. Ismerve — irodalmi adatokból — (melyekből a használhatókat az 1. táblázatban állítottuk össze), hogy az ellenőrző kristályok telített oldatainak milyen ERP-uk van, az így nyert képből a vizsgálandó anyag ERP-a megbecsülhető. Ha valamely kristály teljesen elfolyt, a sorban utána következő, nagyobb ERP-u kristály pedig teljesen száraz maradt, akkor az anyag ERP-át a két kristály ERP-értékének átlagolásával és a két határérték feltüntetésével adjuk meg. Ha az egyik kristály éppen csak megnedvesedett, a nagyobb ERP-u pedig teljesen száraz maradt, akkor az előbbinek megfelelő ERP-at tüntetjük fel. A kristálykák állapotát célszerű kézi nagyítóval vizsgálni. A megfigyelésre általában



2. ábra

Az egyensúlyi relatív páratartalom mérése a módosított eljárással

csak néhány óra kell, mégis vannak esetek, különösen kis ERP-u anyagoknál, amikor célszerű 1 ill. 2 nap múlva is megvizsgálni a kristálykák viselkedését.

A módszer előnye az eredeti előírással szemben az, hogy 1. nemcsak szilárd és félig szilárd, tömör anyaggal történhet mérés, hanem poralakúval vagy folyadékkal is, 2. a vizsgálattal járó munka egyszerűbb és kevesebb lesz: csak egy petricsésze-készítményt kell összeállítani, 3. igen sok ellenőrző-kristállyal lehet dolgozni egyszerre.

Ez utóbbi pont különösen fontos, hiszen a módszer pontossága itt csak attól függ, hogy milyen szűk ERP-határok közé tudjuk szorítani a vizsgálandó anyagot, azaz, hogy milyen finom ERP-skálájú vegyület-sorral rendelkezünk. Minél nagyobb számú kristályt tudunk kipróbálni, várhatólag annál pontosabb lesz az eredmény.

Abból a célból, hogy minél többféle ismert ERP-u ellenőrző-kristályunk legyen, kiterjedt irodalmi tanulmányokat végeztünk, majd megkíséreltük a még így is sokhelyütt hiányos „kristály-skálát” minél hézagmentesebbé, finomabbá tenni. Ezeket az adatokat egy másik közlemény tartalmazza (Csonotos [6]).

Az izopiesztikus módszer

A hidratúra mérésére az előbbi mellett egy másik módszerrel is kísérleteztünk, mely lényegében Bousfield [2] „izopiesztikus”-nak nevezett módszerének elvét használja fel.

Bousfield eljárása az volt, hogy közös, zárt térben, kis nyitott edényekben helyezett el több oldatot ill. szilárd sőt és figyelte azok súlyváltozását adott hőmérsékleten. A zárt rendszerben levő összes víz úgy oszlik meg az egyes minták között, hogy végülis, az egyensúlyi állapotban, azonos tenziójú oldatok állnak elő. Ilyen módon az egyenlő tenziójú (ozmotikus nyomású = izoozmotikus = izopiesztikus) oldatok koncentrációját meg lehet ismerni. A koncentrációt elemzéssel vagy még egyszerűbben a bemért só (sóoldat) mennyiségének (és koncentrációjának) és az oldat egyensúlyi helyzetben kialakult tömegének ismeretében számítással lehet megállapítani. Az egyensúly beállítását evakuálással célszerű gyorsítani.

A módszert Scatchard, Hamer és Wood [17] módosította. Speciális, evakuálható, olajfürdőben elhelyezett fémedényben állandó mozgásban tartják a közelálló ozmotikus nyomású, különböző sóoldatokat tartalmazó 6 edénykét. A kb. 1 nap alatt beálló egyensúlyi helyzetben megállapítják az egyes oldatok súlyváltozását, ebből és a kezdeti súlyból, valamint koncentrációból pedig azok koncentrációját, az izoozmotikus koncentrációt.

A fenti módszerekkel az egyes oldatok koncentrációja az egész rendszerben levő víz mennyiségétől függően *ad hoc* áll be, tehát nem tudjuk egyik sóoldatról sem előre megmondani, hogy az milyen töménységű lesz az egyensúlyi helyzetben.

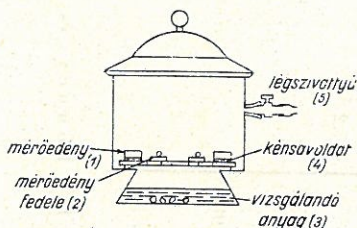
Sóoldatok, egyes élelmiszerek, talajok ERP-ának mérésére ezt az elvet mi úgy alkalmaztuk, hogy a vizsgálandó anyagból viszonylag sokat zártunk össze ismert töménységű és pontosan mért, kis tömegű kénsav- vagy konyhasóoldatokkal, ügyelve arra, hogy a vizsgálandó anyagban levő víz mennyisége a kénsav- vagy sóoldatokban levő összes vízmennyiséghez képest *igen nagy* feleslegben legyen. Így módon elérhető, hogy az egyensúlyi helyzetben beállt gőznyomást a vizsgálandó anyag gőznyomása „irányítja”, szabja meg, vagyis az ellenőrző-oldatok (a kénsav- vagy a sóoldat) gőznyomása a vizsgálandó anyag ERP-ának megfelelő értéket vesz fel. Miután kénsav és konyhasó esetén a különböző töménységű oldatok gőznyomása sok, megbízható irodalmi adatból pontosan ismeretes, az ellenőrzőoldatok egyensúlyban beállt koncentrációjából a vizsgálandó anyag gőznyomása ill. ERP-a

NaNO ₃	78,0	76,8	—	—	—	77,1	—	—	73,8	74,4	72,4	—	72,4	—	70,1	67,3
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	—	—	—	—	—	—	74,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na-acetát · 3H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71,4	—	—	—	—
Karbamid	81,8	79,9	—	—	—	80,0	—	—	—	75,8	—	—	72,5	—	68,0	62,5
NaCl	76,6	77,0	—	—	—	77,6	75,5	75,5	75,3	75,5	75,3	75,2	75,2	74,7	74,1	74,1
NH ₄ Cl	79,5	79,2	—	—	79,5	79,3	76,9	—	—	76,0	—	—	77,2	73,7	71,3	71,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	79,8	79,3	—	—	81,0	81,0	78,0	80,1	—	81,8	79,5	79,6	79,2	78,2	77,8	77,8
KBr	—	—	—	—	84,0	—	79,8	—	80,7	—	—	—	—	—	—	—
KCl	88,3	86,2	—	—	—	85,5	81,3	—	84,3	83,4	83,9	—	84,0	81,2	80,0	80,0
K ₂ CrO ₄	—	—	—	—	88,0	—	—	86,5	—	—	—	86,3	—	—	—	—
BaCl ₂ ·2H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	90,2	—	—	—	—	—	—	—
NH ₄ H ₂ PO ₄	97,8	97,0	—	—	93,1	—	—	92,9	—	91,9	—	92,0	91,6	90,3	88,2	88,2
KNO ₃	97,0	95,6	—	—	—	93,8	—	—	92,5	92,0	91,0	—	90,5	87,9	85,0	85,0
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	97,9	98,8	—	—	—	—	—	—	—	96,0	—	—	93,7	94,5	94,6	94,6
ZnSO ₄	—	—	—	—	90,0	91,4	—	—	—	—	87,2	—	—	—	—	—
KH ₂ PO ₄	98,0	98,4	—	—	—	—	—	—	—	95,4	—	—	92,9	92,9	92,6	92,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—	—	—	—	—	—	—	98,0	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ SO ₄	99,1	99,7	—	—	—	—	—	—	—	98,8	—	—	96,3	95,7	95,8	95,8

Jelzések: A = Adams és Merz [1], H = Hodgman [9], K = Kaess [11], P = Pouncey és Summers [15], S = Stokes és Robinson [18], W = Wink és Sears [23].

egyszerűen megállapítható. Telített sóoldatok gőznyomását hasonló elgondolással mérte Stokes és Robinson [18], bár leírásukból a követett eljárás kivitelezési módját nem tudjuk pontosan megállapítani.

Mi a méréseket úgy végeztük, hogy jól záró vákuumexszikkátor aljába helyeztük a vizsgálandó anyag oly mennyiségét, hogy a benne levő víz abszolút mennyiségéhez képest az ellenőrző oldatokban foglalt vízmennyiség elhanyagolható legyen, tehát hogy az egyensúlyi helyzet beálltaig a vizsgálandó anyag víztartalma és gőznyomása ne változzék (3. ábra).



3. ábra

Az egyensúlyi relatív páratartalom mérése az izopiesztikus módszerrel

Az anyag fölötti rácson nyert elhelyezést a két vagy három becsiszolt, levett fedelű mérőedényke, melyek különböző, ismert töménységű és tömegű (kb 1–2 g), analitikai mérlegen bemért ellenőrzőoldatokat (legcélszerűbben kénsavat) tartalmaztak. A kénsavoldatok töménységét, úgy szabtuk meg, hogy ERP-értékeik a vizsgálandó anyag várható ERP-értékét közbezáraják, azaz, hogy kétoldalról közelítsük meg az egyensúlyi helyzetben beálló értékeket. Evakuálás után (olajlégszivattyúval) termosztátba tettük (általában 25 C°-ra) az exszikkátort. Az egyensúly gyorsabb beállása érdekében célszerű időnként (pl. naponként kétszer) megmozgatni az exszikkátort az ellenőrző folyadékok keverése céljából. Naponta vagy két naponként megvizs-

2. táblázat

Különböző töménységű kénsavoldatok egyensúlyi relatív páratartalma 25 C°-on

(1) H ₂ SO ₄ (s %)	(2) ERP (%)		(1) H ₂ SO ₄ (s %)	(2) ERP (%)	
	(3) Jones [10] (legjobb értékek)	Stokes & Robinson [18]		(3) Jones [10] (legjobb értékek)	Stokes & Robinson [18]
5	98,35	—	45	45,80	—
10	95,61	—	45,41	—	45
11,02	—	95	47,71	—	40
15	92,40	—	50	35,05	—
17,91	—	90	50,04	—	35
20	88,07	—	52,45	—	30
22,88	—	85	55	25,01	—
25	82,38	—	55,01	—	25
26,79	—	80	57,76	—	20
30	75,20	—	60	16,23	—
30,14	—	75	60,80	—	15
33,09	—	70	64,45	—	10
35	66,52	—	65	9,32	—
35,80	—	65	69,44	—	5
38,35	—	60	70	4,56	—
40	56,50	—	75	1,73	—
40,75	—	55	80	0,52	—
43,10	—	50	85	0,16	—

gáltuk az ellenőrző oldatok súlyváltozását. A vákuumcsap megnyitása után a mérőedénykékre a fedőt gyorsan ráraktuk és analitikai mérlegen megmértük azokat, majd levett fedővel visszarakva az exszikkátorba, újból evakuáltunk és visszatet-

tük a termosztátba. Ezt a mérést addig ismételtük, amíg az egyensúly beállt, azaz amíg a két vagy három, eredetileg különböző töménységű ellenőrzőoldat — súlyváltozás alapján számított — töménysége, s így ERP-a azonos értéket vett fel.

Az ellenőrző oldatként általában használt kénsav koncentrációja és ERP-a közti összefüggést a Jones [10] és a Stokes és Robinson [18] által közölt adatok alapján a 2. táblázat mutatja be. Konyhasóra többek között Bousfield és Bousfield [3], valamint Stokes és Robinson cikkeiben találhatunk adatokat.

A módszerek alkalmazása

Az előbbieken részletesebben leírt két mérési módszert számos sóoldaton, cukoroldaton, élelmiszeren (különösen sűrítményeken) kipróbáltuk. Itt ezekre csak néhány példát szeretnénk bemutatni.

A kristályelfolyósodási módszerrel dolgozva, a 2. ábrán vázolt berendezésben telített szaharózoldat ERP-át határoztuk meg. Az ellenőrző-kristályok a következők voltak: KNO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 , CuCl_2 , NaNO_3 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , K_2CrO_4 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ezek telített oldatainak ERP-a 25°C -on (részben interpolálva) irodalmi adatok szerint rendre: 48,2, 53,5, 57,7, 64,4, 67,2 (23°C), 73,8, 75,5, 81,8, 84,3, 86,5, 90,2%. 25°C -on 2 nap múlva sorban a KCl -ig (84,3% ERP) elfolyósodtak a kristályok, a K_2CrO_4 (86,5% ERP) és a BaCl_2 maradt csak száraz. A telített szaharózoldat ERP-a tehát 84,3 és 86,5% között van, vagyis kb. 85%. Irodalmi adatok szerint (pl. O'Brien [12]) a telített szaharózoldat ERP-a 25°C -on 85,0%.

3. táblázat

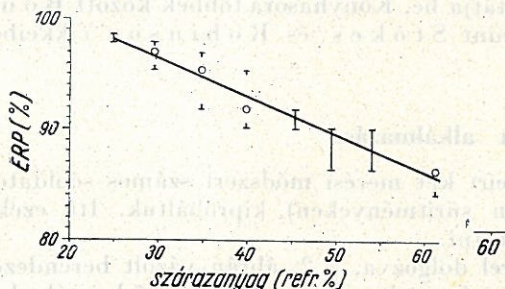
Különböző szárazanyagtartalmú paradicsompürék egyensúlyi relatív páratartalma 25°C -on

(1) Az ellenőrző kristály		(2) A sűrítmény szárazanyagtartama (refr. %)							
jele	ERP-a (%)	61,6	54,4	49,8	45,6	40,0	35,0	29,7	25,0
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53,5	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57,7	+	+	+	+	+	+	+	+
NaNO_2	64,4	+	+	+	+	+	+	+	+
CuCl_2	67,2	+	+	+	+	+	+	+	+
NaNO_3	73,8	+	+	+	+	+	+	+	+
NaCl	75,5	+	+	+	+	+	+	+	+
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	81,8	+	+	+	+	+	+	+	+
KCl	84,3	+	+	+	+	+	+	+	+
K_2CrO_4	86,5	±	+	+	+	+	+	+	+
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90,2	—	—	—	+	+	+	+	+
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	91,9	—	—	—	—	±	+	+	+
KH_2PO_4	95,4	—	—	—	—	—	±	+	+
Oxálsav	97,0	—	—	—	—	—	—	±	+
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	98,0	—	—	—	—	—	—	—	+
Na-oxalát	98,7	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	98,8	—	—	—	—	—	—	—	—

Jelzések: + = elfolyósodott (3) ± = megnedvesedett (4) — = száraz maradt (5)

Különböző mértékben besűrített paradicsompüré-mintákat megvizsgálva az előbbi módszerrel 25°C -on, a 3. táblázatban és a 4. ábrán látható képet kaptuk. Az izopiesztikus módszer bemutatására a következő kísérletet írjuk le.

A vákuumexszikkátor alsó részébe kb. 200 ml telített KCl-oldatot öntöttünk, KCl-kristályokkal együtt. A perforált porcellán betétlapra három mérlegedénykében elhelyezve, 2,1045 g 10,6%-os, 2,2489 g 20,4%-os és 2,4022 g 30,8%-os kénsav-oldatot vittünk. 25 C°-os termosztátban (ezuttal rázás, mozgítás nélkül) tartva, gyakran meghatároztuk az edénykéek súlyváltozásait.

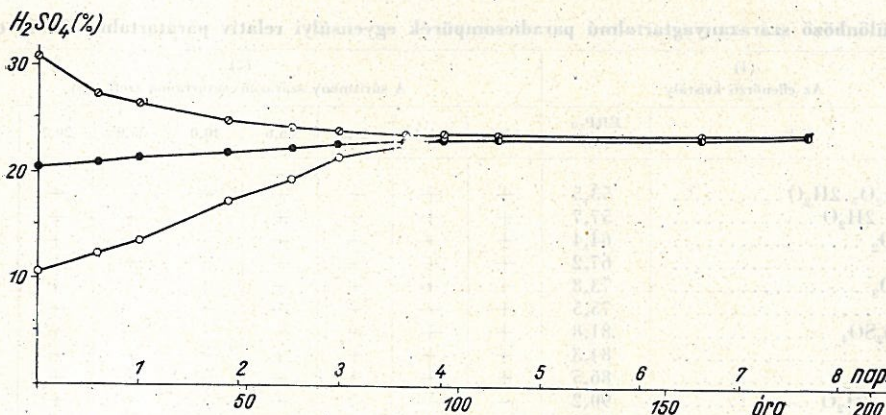


4. ábra
Paradiocsúrtítmények egyensúlyi relatív páratartalma (25 C°)

Megjegyzés a 4. ábrához: Az adatok grafikus ábrázolásánál azt az esetet, amikor a kristálysorozat egyik tagja éppen megnedvesedett, az ennek a kristálynak megfelelő ERP-ú helyen üres karikával jelezzük, berajzolva egyben (T-alakú vonalakkal) az alkalmazott kristálysorozat két, az előbbivel szomszédos tagjának ERP-át is; ha a kristálysorozatban csak egészen elfolyósodott és teljesen száraz kristályok találhatók, akkor a grafikonban függőleges vonalat húzunk, melynek alsó vége az utolsó elfolyt kristály, felső vége pedig az első szárazon maradt kristály ERP-át jelzi.

A megváltozott súlyokból minden alkalommal kiszámítva a kénsavoldatok új koncentrációját, az 5. ábrában látható képet nyertük.

Mint kitűnik, az egyensúlyi helyzetben a kénsavkoncentrációk nagyon közel kerültek egymáshoz: 23,49, 23,46, ill. 23,61% volt a végső H₂SO₄-koncentráció, ami a 2. táblázatból interpolálva, 84,25, 84,28 ill. 84,10 középértékben 84,2% ERP-at jelez, az irodalomban [18] található 84,3%-kal szemben.



5. ábra
Telített KCl-oldat egyensúlyi relatív páratartalmának mérése az izopiesztikus módszerrel.
A kénsavoldatok töménységének változása (25 C°)

Ugyanígy meghatároztuk a telített nátriumacetát ERP-át, melyet 73,1%-nak találtunk Wink és Sears [23] 25 C°-ra interpolált 73,8%-ával szemben. Az NH₄Cl 76,6% ERP-at mutatott. A d a m s és M e r z [1] itt 76,0%-ot mért. A NaCl telített oldatának ERP-át 75,7%-nak határoztuk meg az irodalomban általánosan szereplő 75,5%-kal szemben, 80,5% szárazanyagot tartalmazó méz ERP-a 59,7-nek adódott.

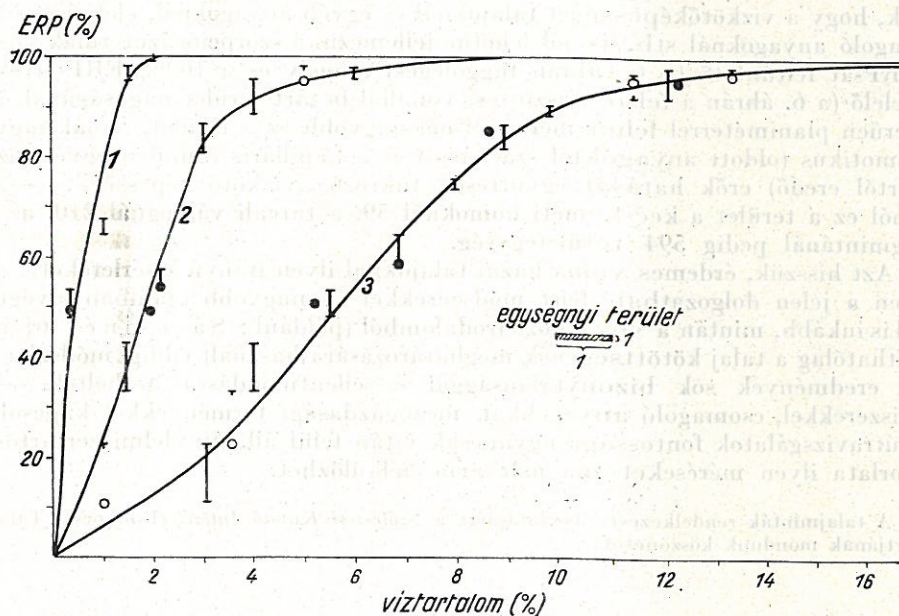
Sóoldatokon, élelmiszereken túl más anyagok hidratúráját is mértük az említett két eljárással. Így néhány tájékoztató vizsgálatot folytattunk talajmintákkal is. Néhány szőlőtalaajt választottunk ki erre a célra és először légszáraz állapotban 2 mm-es szitán átvíve, meghatároztuk az ERP-ukat.

Egy 0,36% víztartalmú *kecskeméti homok*-minta ERP-a a kristályelfolyósodási módszerrel mérve: 50,9 (48,2—53,5) az izopiesztikus eljárással: 49,1.

Egy 2,15% vizet tartalmazó *tarcali vályog* ERP-a kristályelfolyósodási módszerrel: 55,6 (53,5—57,7) izopiesztikusan: 53,4%.

Egy 6,85% víztartalmú *egri agyag*-minta ERP-a kristályelfolyósodási módszerrel: 61,1 (57,7—64,4), izopiesztikus eljárással: 58,7%.

Célszerűnek láttuk a fenti talajok *szorpciós izotermáinak* felvételét is. Száritással és vízhozzáadással a talajok víztartalmát általában 0 és 12% között változtattuk és a kristályelfolyósodási módszerrel meghatároztuk az ERP-értékeket. Az eredményt a 6. ábra mutatja be.



6. ábra

Néhány talajminta szorpciós izotermája (25 °C). 1: Kecskeméti homok; 2: Tarcali vályog; 3: Egri agyag. A tele karikák az izopiesztikus adatokat jelölik. Megjegyzést lásd 4. ábra

A kép erősen hasonlít Edlefsen [7], vagy Orchiston [13, 14] gőznyomás—víztartalom-görbéihez. A görbék lefutásából a talaj vízkötőképes-ségére, általában a talaj kötöttségi állapotára lehet következtetni. A talaj szerkezetére Orchiston [13] szerint nagyon jó képet nyerhetünk a talaj fajlagos felületének *adszorpciós izotermákból* történő kiszámításával, akár Brunauer, Emmett és Teller [5], akár Harkins és Jura [8] módszerének alkalmazásával, vagy Bradley [4] Orchiston [13] által módosított közelítő számolási metodikájával. Itt az egyes talajok között elég nagy különbségek adódnak. Például egy Marlborough-i sárgás-szürke vályog fajlagos felülete

21,0 m²/g volt, egy Otago-i podzolé 140,6 m²/g a Brunauer, Emmett és Teller-féle számítással, ugyanakkor egy arizonai montmorillonitnál 453, egy kaolinitnél 6,5 m²/g volt a fajlagos felület [14].

A 6. ábra adataiból Orchiston [13] 12. képletével:

$$S = \frac{18,06 X}{0,337 - \log \log (P_0/P)}$$

számolva, a kecskeméti homokra kb. 11 m²/g, a tarcali vályogra kb. 20, az egri agyagra kb. 125 m²/g adódott specifikus felületként. [A képletben S a fajlagos felület (m²/g), X a száraz talajra számított víztartalom (%), P_0/P pedig a relatív gőznyomás $\left(\frac{\text{ERP}(\%)}{100}\right)$ reciprokjá.]

Bár itt természetesen még igen sok ilyen irányú vizsgálat és ezek matematikai statisztikai értékelése alapján lehetne csak valami bizonyosat mondani, úgy gondoljuk, hogy a vízkötőképeséget talajoknál és egyéb anyagoknál, élelmiszereknél, csomagoló anyagoknál stb. is jól lehetne jellemezni a szorpciós izotermák vonala, az ERP-at feltüntetve (a 6. ábrán függőleges) tengely és a 100% ERP-értéknek megfelelő (a 6. ábrán a felső vízszintes) vonallal bezárt terület nagyságával, amit célszerűen planiméterrel lehet mérni. Minél nagyobb ez a terület, annál nagyobb az ozmotikus (oldott anyagoktól származó) és a kapilláris (minden egyéb fizikai faktortól eredő) erők hatását együttesen tükröző „vízkötő képesség”. — A 6. ábrából ez a terület a kecskeméti homoknál 59, a tarcali vályognál 210, az egri agyagmintánál pedig 594 területegység.

Azt hisszük, érdemes volna hazai talajokkal ilyen irányú kísérleteket — célszerűen a jelen dolgozatban leírt módszerekkel — nagyobb számban elvégezni, annál is inkább, miután a vonatkozó irodalomból (például: Sárosiné [16] megállapíthatólag a talaj kötöttségének meghatározására használt eddigi módszerekkel nyert eredmények sok bizonytalansággal és ellentmondással terheltek. — Az élelmiszerekkel, csomagoló anyagokkal, mezőgazdasági terményekkel kapcsolatos hidraútravizsgálatok fontossága ugyancsak vitán felül áll. Az élelmiszertartósítás gyakorlata ilyen méréseket ma már nem nélkülözhet.

A talajminták rendelkezésre bocsátásáért a Szőlészeti Kutató Intézet (Budapest) Talajtani Csoportjának mondunk köszönetet.

Összefoglalás

Mezőgazdasági termények, élelmiszerek, csomagolóanyagok, talajok hidraturájának és szorpciós izotermáinak mérésére két módszert ajánlunk. Az egyik Pouncy és Summers [15] kristályelfolyósodási módszerének módosítása, melynek előnye hogy 1. nemcsak tömör, szilárd anyaggal történhet a mérés, hanem poralakúval és folyadékkal is, 2. a vizsgálattal járó munka egyszerűbb és kevesebb lesz: csak egy petricsésze-készítményt kell összeállítani és 3. igen sok ellenőrző kristállyal lehet dolgozni egyszerre.

A másik módszer Bousfield [2] izopiesztikus eljárásának módosítása.

Mindkét eljárás alkalmazására példákat mutatunk be az élelmiszerek, sóoldatok, talajok vízkötőképeségének vizsgálata köréből.

Érkezett: 1956. október 8.

Irodalom

- [1] Adams, J. R. & Merz, A. R.: Ind. Eng. Chem. **21**. 305. 1929.
- [2] Bousfield, W. R.: Trans. Farad. Soc. **13**. 401. 1918.
- [3] Bousfield, W. R. & Bousfield, C. E.: Proc. Roy. Soc. **103**. 429. 1923.
- [4] Bradley, R. S.: J. Chem. Soc. **139**. 1467, 1799. 1936.
- [5] Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E.: J. Am. Chem. Soc. **60**. 309. 1938.
- [6] Csontos, É.: Agrokémia és Talajtan. **5**. 425. 1956.
- [7] Edlefsen, N. E.: Soil Sci. **38**. 29. 1934.
- [8] Harkins, W. D. & Jura, G.: J. Am. Chem. Soc. **66**. 1362, 1366. 1944.
- [9] Hodgman, C. D.: Handbook of Chem. & Physics, Chem. Rubber Publ. Co. Cleveland. p. 1951, 1949.
- [10] Jones, F. R.: J. Appl. Chem., **1**. S 144. 1951.
- [11] Kaess, G.: D. Lebensm.-Rundschau, **45**. 29. 1949.
- [12] O'Brien, F. E. M.: J. Sci. Instr. **25**. 73. 1948.
- [13] Orchiston, H. D.: Soil Sci., **76**. 453. 1953.
- [14] Orchiston, H. D.: Soil Sci., **78**. 463. 1954.
- [15] Pouncy, A. E. & Summers, B. C. L.: J. Soc. Chem. Ind., **58**. 162 T, 1939.
- [16] Sárosi, D.-né: Szőlészeti Kutató Intézet Évkönyve, Budapest. 263. old. 1952.
- [17] Scatchard, G., Hamer, W. J. & Wood, S. E.: J. Am. Chem. Soc., **60**. 3061. 1938.
- [18] Stokes, R. H. & Robinson, R. A.: Ind. Eng. Chem., **41**. 2013. 1949.
- [19] Vas, K. & Proszty, G.: Élelmészeti Ipar, **9**. 6. 1955.
- [20] Veihmeyer, F. J. & Hendrickson, A. H.: Wash. State Hort. Assoc. Proc., **45**. 25. 1949.
- [21] Veihmeyer, F. J. & Hendrickson, A. H.: Ann. Rev. Plant Physiol., **285**. 1950.
- [22] Walter, H.: Die Hydratur der Pflanze, G. Fischer, Jena. 1931.
- [23] Wink, W. A. & Sears, G. R.: Tappi, **33**. Sept., 96. 1950.

О ЗНАЧЕНИИ ИЗМЕРЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ

К. Ваш и Е. Чонтош

Научно-Исследовательский Институт Консервно-мясной промышленности, Будапешт. (Венгрия)

Резюме

Для измерения сорбционных изотерм и гидратации почв, продуктов питания, завёрточных материалов и др. мы предложили два метода. Первый из них является модификацией метода: Роупсу и Суммерса (15). Метод заключается в следующем: В чашку Петри на двух стеклянных трубочках помещается предметное стекло. Фиксация производится расплавленным парафином (точка плавления $> 60^{\circ}\text{C}$). При помощи расплавленного парафина, капающего из пипетки, поверхность предметного стекла была разделена на 10—16 маленьких квадратов. После этого в чашку Петри вносили исследуемое вещество (10—20 гр), а в клетки помещали контрольные кристаллы в порядке увеличения равновесного относительного давления пара (ERP). (2 рис.)

После этого чашку сейчас же закрыли крышкой, смазанной внутри вазелином и поместили в термостат с температурой 20°C . Отмечалось какие кристаллы растекались, или увлажнялись и какие оставались сухими. Зная из литературных данных (см. таб. № 1.) ERP контрольных кристаллов и сравнивая исследуемое вещество с контрольными кристаллами, можно судить о ERP исследуемого вещества. Если какой-нибудь кристалл полностью растекался, а очередной кристалл с большим ERP оставался сухим, тогда ERP исследуемого вещества вычислялся из средних величин ERP двух контрольных кристаллов, с одновременным обозначением крайних величин. Если один кристалл только увлажнялся, а другой, имеющий большее ERP остался полностью сухим, тогда дается ERP первого кристалла. Состояние кристаллов наблюдалось через лупу. Наблюдения продолжались несколько часов, но были случаи, особенно у веществ имеющих низкое ERP, когда наблюдения велись даже через два дня. Этот метод имеет следующие преимущества перед оригинальным: 1. Определение можно проводить не только у твердых, полутвёрдых и плотных веществ, но и у пылеобразных, и у жидкостей.

2. Исследовательская работа более сокращена и упрощена. Нужно составить только один набор чашки Петри. 3. Можно пользоваться одновременно многими контрольными кристаллами.

Второй метод — модификация изопиестического метода Bousfield (2) при котором относительно большое количество исследуемого вещества реагирует с небольшим, но точным количеством растворов солей и серной кислоты, имеющих известную концентрацию. При

этом имеется ввиду, что количество воды в исследуемых веществах должно многократно превосходить общее количество воды в растворах солей или серной кислоты. Измерения производятся таким образом: на дно хорошо закрываемого вакуум-эксикатора помещают такое количество исследуемого вещества, при котором количеством воды в контрольных растворах можно пренебречь, значит при таких условиях, когда содержание воды и упругость пара исследуемого вещества не изменяется до установления состояния равновесия (рис. 3). Над этим веществом помещается решетка, на которой помещаются два-три открытых бюкса, содержащие контрольные растворы (лучше NaSO_4) известной концентрации и количестве (1—2 гр.) взвешенные на аналитических весах. Концентрации растворов H_2SO_4 брали таким образом, чтобы величины их ERP были выше и ниже предполагаемых величин исследуемого вещества т. е. хотели с 2-х сторон охарактеризовать состояние установившееся после равновесия. Из эксикатора при помощи масляного насоса выкачивали воздух, потом его помещали в термотат с температурой 25°C . Для более быстрого установления равновесия целесообразно два раза в день встряхивать эксикатор для перемешивания контрольных растворов. За изменением в весе контрольных растворов наблюдали крышками и взвешивают на аналитических весах. Затем, снимая крышки поместили бюксы снова в эксикатор из которого снова выкачиваем воздух. Такое измерение повторяется до тех пор, пока не установится равновесие т. е. пока концентрации и ERP, вычисленные на основании измерения веса двух контрольных растворов, имеющих в начале разную концентрацию, не стали одинаковыми. Применение метода распыливания кристаллов иллюстрируется при помощи сорбционных изотерм и ERP у томатного пюре различной чистоты (таб. 3 и рис. 4) и у почв, а изопиестический метод у насыщенных растворов солей, мёда и почв. Водоудерживающую способность целесообразно вычислять из адсорбционных изотерм удельной поверхности почвы по Ogchiston (1953, 1955 г.). Так-же можно при- менять для характеристики почв величину той площади, которая ограничивается линией сорбционной изотермы с осью ERP и линией соответствующей 100% ERP перпендикулярной на ось ERP.

Таблица 1. Равновесное относительное давление пара насыщенного водного раствора, некоторых кристаллических веществ при различных температурах (составлено по литературным данным).

Таблица 2. Равновесное относительное давление пара растворов H_2SO_4 различной концентрации при 25°C (1) % веса (2) равновесное относительное давление пара в % (3). Наилучшие показатели.

Таблица 3. Равновесное относительное давление пара в пюре томатов с различным содержанием сухого вещества при 25°C . (1) Контрольные кристаллы (2) Химический знак (3) Формула (4) Содержание сухого вещества в пюре (5) Обозначения (6) расплавленные (7) увлажненные (8) сухие кристаллы.

Рис. 1. Измерение равновесного относительного давления пара по методу Роупсу и Суммерса. (15) (1) Кристаллы (2) Изучаемое вещество (3) предметное стекло.

Рис. 2. Измерения равновесного относительного давления пара в модификационном методе. (1) парафин (2) кристаллы (3) предметное стекло (4) стеклянные трубочки (5) чашка Петри.

Рис. 3. Измерения равновесного относительного давления пара изопиестическим методом. 1. бюкс (2) крышка бюкса (3) изучаемое вещество (4. раствор H_2SO_4) (5) насос.

Рис. 4. Равновесное относительное давление пара в пюре томатов при $t. 25^\circ\text{C}$. На ординате — равновесное относительное давление пара в %, на абсциссе — содержание сухого вещества в %.

Примечание. Увлажнённый кристалл на графике обозначен кругом, в который вписан ERP соседних кристаллов. А если среди кристаллов встречается полностью растекшийся, или полностью сухой, тогда на графике изображается вертикальная линия, нижний конец которой характеризует ERP последнего расплывшегося кристалла, а верхний — ERP первого сухого кристалла.

Рис. 5. Измерение равновесного относительного давления пара насыщенного раствора KCl, при помощи изопиестического метода при 25°C . На ординате — концентрация серной кислоты в бюксах (в % веса), на абсциссе время (внизу часы, сверху дни).

Рис. 6. Сорбционные изотермы некоторых почвенных образцов при 25°C . (1) Песок из Кечкемета (2) Суглинок из Тарцали. (3) Глина из Эгера. (4) Заполненные кружки изображают изопиестические данные. Обозначения такие же как у 1 и 4 рисунков.

On the Determination and Significance of Hydrature

K. VAS and É. CSONTOS

Institute for Research in Canning, Meat Packing and Refrigeration
Budapest (Hungary)

Summary

Two methods are proposed by the authors for the determination of hydrature and sorption isotherms of agricultural products, foodstuffs, packaging substances and soils. One of them is a modification of the procedure described by Pouncey and Summers [15]. The method consists of the following steps. In a Petri dish a microscopic slide is laid on two little glass tubes sustaining the two ends of the slide. Melted paraffin was used to fix the slide (melting point $> 60^\circ$ C). The surface of the slide was divided into 10–16 little squares with melted paraffin dropped from a pipette furnished with a "rubber cap". After placing the experimental material (10 to 20 g) into the Petri dishes, the reference (standard) crystals were laid in an order of increasing equilibrium relative humidity values (ERH) on the middle of the squares mentioned above by the use of a little scalpel or by a pointed knife. The covers of the Petri dishes were previously smeared with vaseline on their inner edges, and the dishes were then tightly closed. After these procedures the Petri dishes were placed into thermostats (ordinarily at 25° C) in order to establish which of the crystals turns to be liquid, will be wet or remains dry, respectively. On the basis of literary data (for some reliable values see Table I) showing the ERH values of saturated solutions of the standard crystals, the ERH values of the experimental material may be judged. If a crystal is totally liquefied but the next one in the row (having a higher ERH value) remains entirely dry the ERH of the experimental substance may be regarded as the mean value between the two standard crystals. In addition to the mean the two adjacent limiting values should also be given. When a crystal is just a little wet and the next one in the sequence (having a higher ERH) is entirely dry the ERH value of the first may be regarded as equal to that of the experimental substance. The behaviour of the crystals should be observed by means of an ordinary magnifying glass. The usual duration of the experiments is not more than a few hours. However, in case of substances having low ERH values it seems to be necessary to extend the observations to 1 to 2 days.

The method has the following advantages in comparison with the original prescription: 1) measurements may be carried out not only with solid, or semisolid, compact substances but also with powders and liquids, 2) the extent of experimental work is greatly reduced and simplified: for a measurement the adjustment of a single Petri dish is required, 3) the method makes possible to work with a high number of standard crystals (simultaneously).

The second procedure is a modification of Bousfield's [2] isopiestic method. In this case a relatively large amount of experimental material is placed in a closed space with little measured quantities of sulphuric acid and salt solutions of known concentrations. Particular attention should be paid to the fact that the experimental material has to contain water in great excess to the total water content of sulphuric acid or salt solutions. The measurements were carried out by placing the experimental material in the bottom of a tightly closed vacuum exsiccator in such an amount that, as compared with its water content, the water contained in the standard solutions should be negligible. If these precautions were taken the water content and vapour pressure of the experimental material do not undergo alterations during the establishment of the equilibrium state (Fig. 3).

Over the material to be tested, on a wire net, two or three opened analytical (balance) vessels were laid containing measured amounts (1 to 2 g) of standard H_2SO_4 solutions of known concentration. The concentration range of sulphuric acid was adjusted to "embrace" the probable ERH value of the experimental material, i. e. that the values in the equilibrium state should be approached from both sides. After evacuation (using an oil-vacuum pump) the exsiccator was placed in a thermostat at 25° C. In order to promote the equilibration by stirring the standard liquids it is suitable to shake the exsiccator twice a day. The changes in the weight of standard solutions were established daily or in every two days. After opening the vacuum stop cock the analytical vessels were quickly closed and their weight was measured. After this procedure the vessels were opened again and replaced in the exsiccator followed by a new evacuation. As previously, the exsiccators were then placed in a thermostat. The measurements were repeated until the equilibrium was reached, i. e. until the concentrations of the standard solutions (and accordingly the ERH values as well) — calculated on the basis of change in weight — became equal.

The application of the method based on the observation of the behaviour of crystals is demonstrated by the example of ERH values and sorption isotherms of tomato concentrates (purées) (Table 3 and 4) and soils (Table 7) whereas that of the isopiestic method is demonstrated by some examples of measurements carried out with concentrated salt solutions, honey and soils.

It seems to be indicated that for the characterization of water retaining capacity of soils the calculation of specific surface on the basis of adsorption isotherms according to Orchiston [13, 14] delivers valuable data. Similarly, we propose to use the size of area enclosed by the line of the adsorption isotherm, by the ERH axis and by the line perpendicular to the ERH axis, drawn at 100 per cent ERH, for the characterization of soils.

Table 1. The equilibrium relative humidity of the saturated solutions of some crystalline substances at different temperatures (compiled from literary data).

Table 2. The equilibrium relative humidity of sulphuric acid solutions of different concentrations at 25° C. — (1) per cent (w/w) (2) equilibrium relative humidity in per cent, (3) "best values".

Table 3. The equilibrium relative humidity of tomato concentrates having different dry matter content, at 25° C. — (1) standard crystal, its chemical symbol and equilibrium relative humidity, (2) dry matter content of the concentrate (values obtained by refractometric measurements), (3) liquefied, (4) wet, (5) dry.

Fig. 1. Determination of equilibrium relative humidity according to the method of Pouncy and Summers [15]. — (1) crystals, (2) experimental material, (3) slide.

Fig. 2. Determination of equilibrium relative humidity according to the modified procedure. — (1) paraffin, (2) crystals, (3) microscopical slide, (4) glass tube, (5) Petri dish.

Fig. 3. Determination of equilibrium relative humidity by the isopiestic method. — (1) analytical vessel, (2) cover of the analytical vessel, (3) experimental material, (4) sulphuric acid solution, (5) air-pump.

Fig. 4. Equilibrium relative humidity of tomato concentrates at 25° C. — Ordinate: equilibrium relative humidity, per cent. Abscissa: dry matter content (values in per cent obtained by refractometry). — Notice. In the graphic presentation of the data, to indicate that a definite member of the crystal series turned to be wet an empty circle is given at the place corresponding to the ERH value of the crystal in question. At the same time, the ERH values of the two neighbouring crystals of the applied series are also indicated by small T signs. If, in the crystal series, only entirely liquefied or completely dry crystals may be found, this will be indicated in the graph by drawing a perpendicular line, the lower end of which indicates the ERH values of the last liquefied and the upper end that of the first dry crystal.

Fig. 5. Determination of the equilibrium relative humidity of a concentrated KCl solution by the isopiestic method at 25° C. Changes in the concentration of sulphuric acid solutions. Ordinate: concentration of sulphuric acid in the analytical vessels (per cent, w/w). Abscissa: time (below: hours; above: days).

Fig. 6. Sorption isotherms of some soil samples at 25° C. (1) sand from Kecskemét, (2) loam from Tarcal, (3) clay from Eger. The full circles denote the isopiestic data. — For notice see Fig. 4.